

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309944

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/40	NKE		C 08 G 59/40	NKE
C 08 F 2/50	MDP		C 08 F 2/50	MDP
C 08 G 59/62	N J F		C 08 G 59/62	N J F
C 09 D 11/00	P T E		C 09 D 11/00	P T E
11/10	PTK		11/10	PTK

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-127125

(22)出願日 平成8年(1996)5月22日

(71)出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72)発明者 小藤 浩恭

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
素株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】有機溶剤を使用しない水系の現像液で現像可能で、高感度な感光性樹脂組成物を提供し、且つ耐メッキ性、耐プレッシャークッカ一性など諸性能に優れたレジストインキを提供する。

【構成】次のA、B、C、Dの4成分を必須成分とする感光性樹脂組成物

- (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー
- (B) エポキシ化合物
- (C) 光ラジカル重合開始剤
- (D) 光カチオン重合開始剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物

【請求項2】 (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

10

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

(E) 希釈剤

を必須成分とするレジストインキ

【請求項3】 (A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

を必須成分とする感光性樹脂組成物を光照射及び熱処理

20

して得られた硬化物を構成成分とするプリント配線板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、露光、現像によるパターン形成可能な感光性樹脂組成物、およびそれを使用したレジストインキに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型化、高性能化によって、それに使用されるプリント配線板も高密度化されてきた。従ってプリント配線板に使用される材料も、より微細な加工性が求められるようになり、従来スクリーン印刷等によっていたものが、露光、現像によってパテーニングできる材料に置き変わつつある。ソルダーレジストにおいても近年はいわゆる写真現像型の物が多く使用されており、特に作業環境の保全、公害防止の観点からアルカリ現像型の物が主流となっている。これに関する技術は特開昭61-243869等多くの文献によりすでに公知の物となっている。しかしながら従来のソルダーレジストは、単に部品実装時のハンダ耐熱性と実装後の絶縁性をそなえていれば使用可能であったが、最近はプリント配線板の製造方法の進歩、及びその利用分野の広がりからより多くの要求性能を満たす必要がでてきた。具体的に述べると、まず回路の酸化防止や、ICを直接実装するときのボンディングのために金メッキ処理が行われ、メッキ液に対する耐性が必要になっている。特に良質のメッキ皮膜が得られる強アルカリ性の金メッキ液に対し耐久性を得るのは困難とされている。さらにICのパッケージの低コスト化のためプリント配線板を利用したものが開発されているが、ここに用いるソルダーレジストとしてはプレッシャークッカーテストの様な

30

40

40

厳しい環境下での耐性が要求されている。またソルダーレジストを多層板の層間絶縁材として利用するビルドアッププロセスによるプリント配線板の製造方法（例えば特開平4-148590）が提案されているが、この場合従来よりも高い絶縁性、耐熱性が必要とされている。しかしながら従来のソルダーレジストはこれらの諸特性に於いて満足なものはなく、これらの新規な技術の実用化に於いて上記諸特性に優れたソルダーレジストが強く求められている。これらの状況から発明者等は特開平7-56336においてフェノール性水酸基を有する化合物と、エポキシ基あるいはイソシアネート基を有するアクリル化合物から誘導される感光性オリゴマーとエポキシ化合物を必須成分とする感光性樹脂組成物を開示した。このものはアルカリ性の水溶液で現像可能で、かつ耐熱性、耐メッキ性に優れた硬化物が得られる有用な発明である。しかしながら前記発明の組成物は感度が低く露光時間が長いため生産性が劣るという点で改良の余地があった。フェノール樹脂を利用した感光性樹脂組成物としては、そのほかに特開昭63-71840にフェノール樹脂、エポキシ樹脂、光カチオン重合開始剤を含有する組成物が開示されている。しかしこのものは現像性に寄与するアルカリに可溶性のフェノール樹脂自信は、感光性を有していないため、塗膜が現像液によって浸食されやすく、細かいパターンが残しにくいという問題がある、ファインパターンの形成には適用し難い。また特公平63-312375には軟化点50℃以上のエポキシ樹脂と、ノボラックエポキシ樹脂とアクリル酸と多塩基酸無水物の反応物と、光重合開始剤と、光カチオン重合開始剤の各成分からなる組成物が開示されているが、カルボン酸含有樹脂組成物であるが故に、強アルカリ性のメッキ液に対する耐性が不足している点や、プレッシャークッカーテストのような高温高湿下の環境に於いて、樹脂の劣化が激しいといった点で満足なものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の状況に鑑み、本発明では水系の現像液で現像可能な感光性樹脂組成物を提供し、高感度且つ耐メッキ性、耐湿性など諸性能に優れた硬化物が得られるレジストインキを提供することを課題とする。

【0004】

【問題を解決するための手段】 発明者らは銳意検討の結果、以下に示す感光性樹脂組成物によりこの課題を解決することができることを見いだし本発明を完成するにいたった。すなわち、

(A) 分子内にフェノール性水酸基およびアクリル基を有する感光性オリゴマー

(B) エポキシ化合物

(C) 光ラジカル重合開始剤

(D) 光カチオン重合開始剤

50

を必須成分とする感光性樹脂組成物である。

【0005】

【発明の実施の形態】 次に本発明の組成物を構成する各成分について詳しく説明する。まず(A)成分の感光性オリゴマーとしては分子内にフェノール性水酸基とアクリル基を有していて、アルカリ性水溶液に可溶なものであれば特に制限はない。アルカリ可溶性とは、本感光性オリゴマーを含有する組成物を塗布した基材を、アルカリ水溶液に晒したとき、その他の配合成分とともに残さなく除去されることを示す。具体的には特開平7-56336に開示されている感光性オリゴマー等が使用できる。すなわちノボラック樹脂あるいはポリビニルフェノール樹脂に代表される、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物のフェノール性水酸基の一部に、分子内にエポキシ基あるいはイソシアネート基を有するアクリル化合物を付加させて得られる感光性オリゴマーである。

【0006】 次に(B)成分のエポキシ化合物としては、公知慣用のエポキシ樹脂が利用できる。例えばビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノール-A-ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールヒドロキシベンズアルデヒド縮合物のグリジルエーテル、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシルイソシアヌレート、などを用いることができる。またグリジル(メタ)アクリレートのホモポリマーあるいは他のモノマーとの共重合物も用いることができる。上記エポキシ樹脂としては、カチオン重合を阻害するものでない限り特に制限はなく、単独あるいは2種以上を併用して用いられる。また必要に応じ、多官能のエポキシ樹脂の一部をアクリル酸等の脂肪酸等で変性したものを用いることができる。

【0007】 次に(C)成分の光ラジカル重合開始剤としてはベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類及びベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2、2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1、1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2、4-ジメチルチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4、4'

ージクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン類およびキサントン類等があり、単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることが出来る。光ラジカル重合開始剤の使用量の好適な範囲は、組成物の0.05~25重量%、好ましくは2~10重量%である。これより少ないと感度が不良となり、一方これより多く加えても感度の向上は望めず好ましくない。

【0008】 次に(D)成分の光カチオン重合開始剤としては、公知のヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、及びフェロセン類等を用いることができる。具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、(1-6-η-クメン)(η-シクロペンタジエンニル)アイアンヘキサフルオロホスフェート(チバ・ガイギー(株)製IRGACURE261)等が挙げられる。これらは一種または二種以上の混合物として使用できる。例えばユニオンカーバイド(株)製CYRACURE-UVI-6990、UVI-6974等のように混合物として市販されているものもあり上記化合物類と同様に使用できる。光カチオン重合開始剤の使用量の好適な範囲は、組成物の0.05~25重量%、好ましくは1~10重量%である。これより少ないと感度が不良となり、一方これより多く加えても感度の向上は望めず好ましくない。

【0009】 本発明の感光性樹脂組成物には必要に応じて光重合性ビニル系モノマーを希釈剤あるいは架橋剤として加える事ができる。光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノまたはジアクリレート類、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールまたは、これらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドあるいはε-カプロラクトンの付加物の多価アクリレート類、フェノキシアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等フェノール類、あるいはそのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類、トリメチロールプロパントリグリシルエーテルなどのグリシルエーテルから誘導されるエポキシアクリレート類、および/または上記アクリレートに対応するメタクリレート類などがある。また、上記の希釈剤は2種以上を混合しても使用でき、使用量の好適な範囲は組成物の1~50重量%である。

【0010】 また本発明のソルダーレジストに、加熱に

より効果を発揮するエポキシ化合物の硬化促進剤または硬化剤を添加して使用できる。エポキシ硬化促進剤としては、ジシアンジアミドあるいはその変性物、アミン化合物類、イミダゾール化合物類、多塩基酸ヒドロジド類、カルボン酸化合物類、フェノール類、第4級アンモニウム塩類、第4級ホスホニウム塩類、ホスフィン類あるいはこれらのエポキシアダクト類、マイクロカプセル型の硬化触媒等が知られている。これらは光カチオン重合開始剤の効果を阻害しない範囲で使用される

【0011】本発明においては上記成分の他に公知慣用の添加剤を加えて用いることが出来る。例えば無機充填剤として、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、ジルコニウムシリケート、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知慣用のものが使用できる。更に必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の公知慣用の熱重合禁止剤、アエロジル、オルベン等の公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および/またはレベリング剤、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることが出来る。

【0012】これらの成分から構成される感光性樹脂組成物は、適当な希釈剤を加えてインキ状とし、基材に塗布して用いることができる。また本発明の感光性樹脂組成物を、いわゆるドライフィルムにあらかじめ加工しプリント配線板に張り合わせて用いることができる。このように配線板上に形成されたレジスト膜に、選択的に活性エネルギー線で露光し、さらにアルカリ水溶液で未露光部を除去することによって微細なパターンを形成することができる。

【0013】本発明のソルダーレジストの使用方法について以下説明する。本ソルダーレジストに希釈剤を加えてインキの形態とし、予め回路を形成したプリント配線板にスクリーン印刷あるいはカーテンコーティング、スピニコーティング、スプレーコーティング等により全面に塗布する。希釈剤としては、メチルエチルケトンなどのケトン類エーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチルおよび上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化物などのエステル類、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などがある。上記のような希釈剤は、単独または2種以上の混合物として用いられる。これを加熱して希釈剤を除き表面を乾燥させる。または本発明のソルダーレジストをPETフィルムなど適当な基材の上に塗布して*

樹脂1

クリゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量214)

*一旦乾燥させたいわゆるドライフィルムの形態とし、回路の上に圧着して用いることもできる。その後レーザー光の直接照射あるいはパターンを形成したフォトマスクを通して選択的に高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の活性光線により露光し、未露光部分を現像液で現像しパターンを形成させる。さらに必要に応じ光照射後、現像の前に適度な加熱を行うことで光照射部分のみの架橋反応を促進しコントラストを高めることができる。この加熱は40~130°Cの範囲で行うことが望ましい。パターン形成するための現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が使用できる。メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、シクロヘキサン等の有機溶剤も使用することもできるが、作業環境上アルカリ水溶液を使用することが望ましい。パターン形成後に100~200°Cでの加熱処理を行うことにより、ソルダーレジストとしての諸特性を満足する永久保護膜が得られる。また熱処理後、必要に応じ紫外線などの活性エネルギー線の露光を行ってもよい。

【0014】
【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「部」および「%」とあるのは、特に断りのないかぎりすべて重量基準である。

【0015】
【製造例】イソホロンジイソシアネート190部、カルビトールアセテート180部を攪拌機及び冷却器のついた反応容器に入れ、60°Cに加熱する。ペンタエリスリトールトリアクリレート360部、ソルベントナフサ90部、ジブチルスズジラウレート2部、及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部を混合した溶液を、反応容器に1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。別途フェノールノボラック樹脂500部をカルビトールアセテート500部に65°Cで加熱溶解させて上記反応溶液に加え60°Cで20時間反応させた。これを樹脂1とする。

【0016】
【比較製造例】クリゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量214) 1070部をカルビトールアセテート620部に加え90°Cで加熱溶解させた。アクリル酸400部、重合禁止剤(p-メトキシフェノール)1部、ベンジルジメチルアミン6部を加え攪拌しながら110°Cで20時間反応させた。さらに無水テトラヒドロフタル酸370部を加え、100°Cで4時間反応させて、酸価50mg KOH/gの感光性オリゴマー溶液を得た。これを樹脂2とする。

【0017】
【実施例1】

75部

35部

7		8
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート	5部	
2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン		
Irgacure 651 (チバガイギー社製光ラジカル重合開始剤)	5部	
Irgacure 261 (チバガイギー社製光カチオン重合開始剤)	4. 8部	
硫酸バリウム	30部	
タルク	20部	
エロジル	2部	
フタロシアニングリーン	1部	
消泡剤	2部	

【0018】

* * 【比較例1】

樹脂1	75部
クリーラー/ノボラック型イボキシ樹脂 (イボキシ当量214)	35部
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート	5部
Irgacure 907 (チバガイギー社製光重合開始剤)	5部
ジエチルチオキサントン	1部
硫酸バリウム	30部
タルク	20部
エロジル	2部
フタロシアニングリーン	1部
消泡剤	2部

【0019】

* * 【比較例2】

ポリビニルフェノール (丸善マルカリンカーメ、数平均分子量6000)	75部
ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル	90部
Irgacure 261 (チバガイギー社製光カチオン重合開始剤)	4. 8部
イソプロピルチオキサンソソ	2. 4部
フタロシアニングリーン	1部
カルビトールアセテート	60部

【0020】上記配合成分を各々予備混練後、3本ローラミルで2回混練し、レジストインキを調製した。このレジストインキをスクリーン印刷法によりプリント基板の全面に塗布した。熱風循環炉にいれ、80°Cで30分間乾燥後室温まで冷却し、乾燥塗膜を得た。50乃至200ミクロンのラインパターンを有するフォトマスクを塗膜面に接触させ、オーク製作所製メタルハイドランプを用いて露光した。露光量は300乃至1000mJ/cm²として、300mJ/cm²については露光後80°C、5分加熱し架橋を促進させた。次に2%水酸化ナトリウム水溶液を現像液とし、1分間現像を行い、水洗

40

乾燥した。現像後各々のラインパターンが脱落せずに残ったものを○、脱落したものを×として、レジストインキの解像度を比較し、表1に示した。実施例1に示される本発明の感光性樹脂は、低露光時に於いて高解像度であることが示された。一方、カチオン系の開始剤を含有しない比較例1や、フェノール樹脂にアクリル基が導入されておらず、カチオン系の開始剤のみ含有する比較例2では、露光量が小さくなると、細かいパターンを形成することができない。

【0021】

【表1】

		実施例1	比較例1	比較例2
1000mJ/cm ²	200 μ	○	○	○
	100 μ	○	○	×
	50 μ	○	×	×
500mJ/cm ²	200 μ	○	○	×
	100 μ	○	×	×
	50 μ	○	×	×
300mJ/cm ²	200 μ	○	×	×
	100 μ	○	×	×
	50 μ	○	×	×

【0022】

【実施例2】実施例1で調整されたインキをプリント基板に塗布し、乾燥、露光、現像、熱硬化を行い、ソルダーレジストパターンを形成した。ソルダーレジスト膜を形成した基板を、奥野製薬工業製無電解ニッケルメッキ液ICPニコロンを用いて85℃、15分処理し、同社製置換型無電解金メッキ液OPCムデンゴールドADを用い90℃、20分間処理した。さらに同社製還元型無電解金メッキ浴OPCムデンゴールド25を用い、73℃、30分間メッキを行った後、セロハンテープによる*

* ピーリングテスト後の剥がれの状態を目視観察したが、レジストの剥離は観察されなかった。またこの基板を、20 プレッシャークッカー試験器（（株）平山製作所製PC-422R III）に入れ、121℃、2気圧、100%の飽和条件にて168時間置いた後、取り出してセロハンテープによるピーリングテスト後の剥がれの状態を目視観察した。レジストの剥離は観察されなかった。

【0023】

【比較例3】

樹脂2	70部
クリーラルボラック型ポジ樹脂（ポジ当量214）	30部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10部
Irgacure 651（チバガイギー社製光ラジカル重合開始剤）	5部
Irgacure 261（チバガイギー社製光カチオン重合開始剤）	1部
ジエチルチオキサントン	1部
ジアンジアミド	2部
硫酸バリウム	30部
タルク	20部
エロジル	2部
フタロシアニングリーン	1部
消泡剤	2部

上記配合成分を混練し、実施例2と同様に塗布、乾燥、現像、露光、熱硬化を行い、ソルダーレジストパターンを形成した。この基板を実施例2と同様にメッキ処理し、セロハンテープによるピーリングテストを行ったところ、現像されたレジストのパターン境界部に於いてレジストの剥離が観察された。一方基板を実施例2と同様の条件でプレッシャークッカー試験を行ったところ、レジスト膜に膨れが観察され、テープピーリング試験により剥離した。

【0024】

【発明の効果】以上のように本発明の感光性樹脂組成物を使用したソルダーレジストは、有機溶剤を使用しない水系の現像液で現像可能で、かつ従来のフェノール樹脂をベースとした感光性樹脂組成物に比べ高感度である。また耐メッキ性、耐プレッシャークッカー性等の諸性能に優れている。従って一般のプリント配線板用としてはもちろんのこと、ICのパッケージや、ビルトアップ用

50 内層剤といった高度な利用分野にも対応できる優れたソ

(7)

11

特開平9-309944

12

ルダーレジストが得られる。

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027	5 1 1	G 0 3 F	5 1 1
	7/32		7/32	
H 0 5 K	3/00		H 0 5 K	3/00